



特 許 願

昭和46年4月2日

佐々木 肇 殿

特許庁長官  
発明の名称

立方晶系の窒化ほう素の製法

②特願昭46-22979

⑪特開昭47-34099

④③公開昭47.(1972)11-20 (全5頁)

審査請求 有

⑬日本国特許庁

# ⑬ 公開特許公報

発 明 者

住 所 ソビエト連邦モスクワ、レニングラードスキー、  
ブロスベクト、78、ヨルプス、/アー/4/  
氏 名 エコライ、エコラエウイツテ、シロダ  
(ほか1名)

特許出願人

住 所 ソビエト連邦モスクワ、ウーリツツア、ボレスナヤ/7  
名 称 インスタブート、フィジキ、トベルドボ、テラ、  
イ、ボルプロボドニコフ、アカデミー、ナウタ、  
ペロルススロイ、エス、エス、エス  
代 表 者 エコライ、アレクセーエウイツテ、ストルコフ

国 籍 ソビエト連邦

代 理 人 (郵便番号 100)  
東京都千代田区丸の内三丁目2番8号

(電話 東京(211)2821 大代表)

4230 弁 理 士 猪 股  
(ほか2名)



庁内整理番号

7141 41  
6514 41

⑤日本分類

15 M1  
13(1)D5

明 細 書

発明の名称 立方晶系の窒化ほう素の製法

特許請求の範囲

立方晶系の窒化ほう素に、高圧および高温を、立方構造を形成するのに十分な時間の間、同時に作用せしめて、立方晶系の窒化ほう素を製造する方法において、約50 k bar から90 k barまでの圧力のもとに、少くとも約1800℃から約3000℃までの温度において行なうことを特徴とする、立方晶系の窒化ほう素から立方晶系の窒化ほう素を製造する方法。

発明の詳細な説明

本発明は超硬質材料の製法に関し、そして更に特定のには立方晶系の窒化ほう素の製法に関する。

本発明は丸削りバイト、刃具およびドリルの先のような工具の切削部を製造するのに最も効果的に利用することができる。

立方晶系の窒化ほう素に高圧および高温を、立方構造を形成するのに十分な時間の間、同時に作用させて立方晶系の窒化ほう素を製造する方法は技術上知られている(米国特許第3,212,653号、分類22-191、1963、の明細書参照)。

既知の方法によれば、この方法は少くとも約100 k barの圧力および3300℃までの温度において行なう。原料は約99.8%の窒化ほう素を含む立方晶系の窒化ほう素又は約97%の窒化ほう素を含む工業的製品であるのが好ましい。

これらの既知の方法(工程は触媒なしに行われる)により得られた立方晶系の窒化ほう素は黄褐色である。

立方晶系の窒化ほう素を製造する既知の方法の不利な点はこの方法を行なうのに要する高い圧力の間(threshold)である。100 k bar以上の圧力範囲で操作する既知の静力学的圧力機器の利用できる作動容積は約1cm<sup>3</sup>で、このことは一回の循環の製品の収量を制限し、大きな多結晶体の集合体を生産することを不可能にする。このような高圧および



び高温の条件のもとに作動する機器は使用年数に制限があり、従って上記の既知の方法は技術的に不適当である。

更に上述の圧力および温度の範囲より高い範囲内で操業を行なうと立方晶系の酸化ほう素だけでなく、又ウルツ鉱型構造を有する酸化ほう素も生成される。

この合成の生成物が常にウルツ鉱型構造の酸化ほう素の介在物を含むと云う事実は、高い機械的特性を有する立方晶系の酸化ほう素の均質な多結晶体の集合体を作る上に一つの障害となっている。更に、本方法を立方晶系の酸化ほう素の製法を用いる時には、ウルツ鉱型構造を有する酸化ほう素を分離するための余分の操作が必要である。

本発明の目的は上述の不利な点を除去することにある。

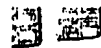
本発明の特定の目的は立方晶系の酸化ほう素を、操作を技術上適切とさせるような圧力および温度条件のもとで製造する方法を提供し、そしてウルツ鉱型構造を有する酸化ほう素の介在物を含まな

( 3 )

本発明は更に例証として添付の図面を参照しながら記述する。

本発明による、六方晶系の酸化ほう素かつ立方晶系の酸化ほう素を製造する提案された方法は、約 30 k bar から約 90 k bar までの圧力のもとで、少くとも約 1800℃ から約 3000℃ までの温度において、酸化ほう素の立方晶系の変形を生成せしめるのに充分な時間の間操業を行なうことを提供する。

酸化ほう素の相の図は立方晶系の酸化ほう素を製造するための理論的模倣として用いてもよい。然しながら、「ザ・ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス」第 38 巻、第 3 号、1144-1149、1963 に発表された既知の相の図はそう正確ではない。その発表されたデータによると、酸化ほう素のウルツ鉱型変形は立方晶系の酸化ほう素と共に現われる。然しながらウルツ鉱型および立方晶系の酸化ほう素の変形の相平衡の線ならびに酸化ほう素の三相平衡の三重点はこの図には記されていない。従ってこの平衡図は高压の領域においては訂正を要する。



特開昭47-34099 (2)

い立方晶型の酸化ほう素を製造する可能性を確保することにある。

この目的はこの方法を約 30 k bar から約 90 k bar までの圧力のもとで、少くとも約 1800℃ から約 3000℃ までの温度において行なうことによって達成される。

立方晶系の酸化ほう素を多結晶体の集合体の形で製造するためには、本方法は 60-80 k bar の圧力のもとに少くとも 1 分間の間操業を行なうのが好ましい。

この問題の最も適切な解決は、原料が予め乾燥された酸化ほう素から成っており時達成される。

上記の温度および圧力条件のもとで行なう提案された方法は技術上適切であり、ウルツ鉱型構造の酸化ほう素の介在物も含まない立方晶系の酸化ほう素の生産を確保し、同時に均一な相の組成と高い機械的特性とを有する立方晶系の酸化ほう素の比較的大きい（使用される高压室の幾何学的の大きさに依存する）多結晶体の集合物の生産も確保する。

( 4 )

100 k bar 以下の圧力の領域についても、立方晶系の酸化ほう素および六方晶系の変形の相平衡の境界線は図には不正確に記されている。上記刊行物において「触媒」と呼ばれている不純物の存在は明らかに平衡の線の転位を起している。

不純物（触媒）の存在における酸化ほう素の相図は多成分系化合物の相図として与えられるべきで、その相平衡の面は不純物（触媒）の濃度によって変わる。

本発明者等は、不純物（触媒）が存在しない時には、100 k bar より以下の圧力の範囲では、酸化ほう素の立方晶系および六方晶系の変形の相平衡の境界線は、既知の図に記された相平衡の線と比較して更に高い温度の領域内にあることを発見した。従って、立方晶系の酸化ほう素を 30-90 k bar の圧力のもとで、然し刊行物に記されたより更に高い温度範囲（1800-3000℃）で得る熱力学的手段がある。この事実が立方晶系の酸化ほう素を製造する提案された方法の基礎であった。

原料としては、92-94% の酸化ほう素を含む六

方晶系の窒化ほう素 ( $N-43\%$ ,  $B_2O_3:0.1\%$ ,  $C:0.6\%$ ,  $B:54\%$ , 他の不純物:  $2.3\%$ ) の工業内の粉末の形のものを用いた。原料中に少量に存在する不純物 (介在物) (これらの含量は  $0.1-0.3$  重量%を超えない) のあるものは、合成の間の結晶の核の生成を助けるので、恐らく有用であろう。然しながら本発明者等は、最初および最終の相の化学量論的組成からのずれは一般に交換の工程を妨げることを発見した。更に又反応領域における水および窒化ほう素の存在は工程の操作に逆の影響を及ぼすことも知られている。従って技術的操業を行なう時にはこれらの要素も考慮に入れるべきである。実験は、原料が予め乾燥した六方晶系の窒化ほう素からなっているのが好ましいことを示した。

本発明による、立方晶系の窒化ほう素を製造するための提案された圧力および温度条件が有利であることは当業者には明らかである。

先ず第一に、上記の圧力領域を用いる時に、ワルツ型構造の窒化ほう素の介在物を含まない立

( 7 )

事実に基づく。

更に、提案された合成の条件のもとでは、反応容積と同じ大きさの立方晶系の窒化ほう素の高い強度を持つ多結晶体の集合物を得ることができ、この物は相の組成および物理的ならびに機械的の性質が均一であり、従ってその特性はある場合には立方晶系の窒化ほう素の単結晶の機械的特性より優れている。

提案された方法によって得られた立方晶系の窒化ほう素は、圧力条件および合成の時間により：通常微粒の粉末であったり、又は高い強度の多結晶体の集合物であったりする。製品は暗灰色である。

#### 例 1

高温反応器を、 $100\text{ kbar}$  までの圧力を供することができ、高圧室中に置く。反応器はグラファイトでできた管状の電熱器 (寸法  $\phi 6 \times \phi 4.5 \times 13$  ) からなり、六方晶系の工業用 末からできた原料の材料に接する。この場所は圧力を伝達

方晶系の窒化ほう素を得ることが可能である。このワルツ型構造の窒化ほう素は唯  $100\text{ kbar}$  を超える圧力のもとでだけ生成されることが知られている。

第二に、提案された圧力および温度条件のもとにおける操業は、相違の作業容積を有する既知の高圧高温発生装置で行なうことができ、このことは一循環に対する合成の製品の収量を高くする。更に  $95\text{ kbar}$  までの圧力において操業する装置は繰返して使用することができ、この事実は得られた製品の原価を低くする。

第三に、提案された合成の条件における製品の収量は、立方晶系の窒化ほう素を同じ圧力範囲で触媒化合物を用いて作る既知の方法と比べて、3倍から4倍に増加する。これは一つ触媒化合物で占められていた容積の分だけ原料の六方晶系の窒化ほう素の容積を増加して提供できることと、原料の六方晶系の窒化ほう素の反応圏内で完全な交換が起り、「触媒による」交換の場合のように「触媒」化合物との接触の場で起るのでないと言

( 8 )

し、粘板岩から成る固形の塊質を示す。

高圧室のパンチ ( punch ) は同時にグラファイトの電熱器 / に電流を供給する電流導体として用いられる。高圧室内の圧力を  $60\text{ kbar}$  まで上げた後、電熱器のスイッチを入れ、電熱器の中心部の温度を約  $2240^\circ\text{C}$  まで上げる (加熱は  $3000\text{ W}$  の電力を吸収した)。この温度条件は3分間の間保たれ、次に温度は下げられ、次に圧力も大気圧まで減じられる。

合成の製品は直径約  $2.5\text{ mm}$  の立方晶系の窒化ほう素の多結晶体の集合物を示す。

得られた立方晶系の窒化ほう素の集合体はプレートを作るのに用いられ、これは丸磨りバイトのホルダー中に固定された。立方晶系の窒化ほう素の多結晶体の集合物のプレートと硬金属セラミック合金 ( $WC:77\%$ ,  $Co:1.6\%$ ,  $FeC:13\%$ ) から作られた既知の刃物との切削性の比較試験は円錐押込かたる  $HRC=63$  の鋼 (玉軸受を作るのに用いる) を切削の速度  $90\text{ m/min}$  (切削の深さは  $0.5\text{ mm}$  で送りは  $0.1\text{ mm/rev}$ ) で加工する時、立

方晶系の窒化ほう素のプレートを具えた刃物の対摩耗性は既知の硬合金の刃物の対摩耗性の $9-10$ も高いことを示した。切削の速さを $80\text{ m/min}$ まで増加する時、立方晶系の窒化ほう素のプレートを具えた刃物の対摩耗性は硬合金の刃物の対摩耗性の $130$ 倍およびそれ以上優れている。この場合物品の表面を加工する精密度 $9-10$ を得た。

### 例 3

例1の試料と同じ工業的パッチから取った大方晶系の窒化ほう素の試料に、グラファイトの電熱器を有し $\phi 6.0 \times \phi 4.5 \times 13\text{ mm}$ の寸法の上記高温反応器中で約 $75\text{ bar}$ の圧力をかけた。

次にこの電熱器の中心部の温度は約 $2250^\circ\text{C}$ まで上げられた(加熱は $2080\text{ W}$ の電力を吸収した)。これらの条件は一分間の間保たれた。直径 $3.4\text{ mm}$ で高さ約 $6.5\text{ mm}$ を有する立方晶系の窒化ほう素の多結晶体の集合物が得られた。

得られた試料の抵抗率は $10^{-11}-10^{-10}\ \Omega\cdot\text{cm}$ に等しかった。試料は空気中で $1400^\circ\text{C}$ の温度まで加熱

(11)

体の形成物で暗灰色を有するものが得られた。製品の収量は約 $40\%$ であった。

### 例 4

例3にかける試料と同じ大きさを有する大方晶系の窒化ほう素の試料に、同じ構造および同じ大きさのグラファイトの電熱器を有する高压反応器中で約 $75\text{ bar}$ の圧力をかけた。次に温度を約 $2260^\circ\text{C}$ まで上昇させた(加熱は $2080\text{ W}$ の電力を吸収した)。これらの条件は30秒の間保たれた。立方晶系の窒化ほう素の微粒の粉末が得られた。製品の収率は約 $30\%$ であった。

### 例 5

例3にかける試料と同じ大きさを有する大方晶系の窒化ほう素の工業用粉末から成る試料に、例3のと同様の構造および同じ大きさのグラファイト電熱器を有する高压反応器中で $35\text{ bar}$ の圧力を与えた。次に温度を $2200^\circ\text{C}$ まで上げた(加熱は $2196\text{ W}$ の電熱を吸収した)。これらの条件は3

(12)

特開昭47-34099 (4)

され、次にこの温度に1時間の間保たれた。試料を冷却した後は、ただ僅かの表面酸化が見られた。加熱後の試料の硬度および切削性は不変であった。

合成によって得られた多結晶体の集合物のX線による構造研究は、この集合体が $a = 3.613\text{ \AA}$ の結晶格子定数を有する立方晶系の窒化ほう素から成っていることを示した。多結晶体の集合物中の大方晶系の窒化ほう素の存在はX線相分析の方法によっては見出されなかった。

### 例 6

管状のグラファイトの電熱器(寸法 $\phi 3.2 \times \phi 4 \times 12.25\text{ mm}$ )の内側に置かれた $\phi 4 \times 10\text{ mm}$ の大方晶系の窒化ほう素の試料に $30\text{ bar}$ の圧力の作用を与えた。次に電熱器の回路にスイッチを入れた。試料の中心にかける温度は約 $2210^\circ\text{C}$ まで上げられた(加熱は $2020\text{ W}$ の電力を吸収した)。これらの条件は3分間の間保持され、次に温度は減じられ、圧力は大気圧まで減じられた。

微粒の粉末および $1-6.5\text{ mm}$ の大きさの多結晶

(13)

時間の間保持された。約 $\phi 3.4 \times 3\text{ mm}$ の大きさを有する二個の多結晶体の集合物および微粒の粉末が得られた。製品の収率は約 $65\%$ であった。

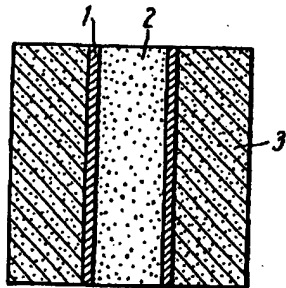
本発明の実施の態様は次の通りである。

1. 工程が $60\text{ bar}$ から $80\text{ bar}$ までの圧力のもとで、少なくとも1分間の間行われ、これによって多結晶体の集合体の形の立方晶系の窒化ほう素を製造する、特許請求の範囲による方法。
2. 原料が予め乾燥した大方晶系の窒化ほう素から成っている、特許請求の範囲による方法。

### 図面の簡単な説明

図は本方法を実施するのに用いる反応器の略図を示す。

1—管状電熱器、2—原料、3—圧力を伝達する図形の媒体



特開 昭47-34099 (5)

添 附 書 類 の 目 録

- |                   |       |
|-------------------|-------|
| (1) 明 細 書         | 1 通   |
| (2) 図 面           | 1 通   |
| (3) 委任状およびその訳文    | 各 1 通 |
| (4) 優先権証明書およびその訳文 | 各 1 通 |



前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 ソビエト連邦モスクワ、ウーリツァア、  
アカデミアエスカヤ、23-27-3  
氏 名 アナトリー、ミトロファノヴィチ、  
マズレンコ

特許出願人

インシュラット・ア・イ・エ、ハルトボ・テフ  
ボロカポ・ニコフ・アカデミー  
ナウズベロ・ス・モイ、エス・イ・エ  
猪 股

代 理 人



代 理 人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番9号

3202 弁 理 士 佐 藤 勇

同 所

6383 同 岡 一 色 達

同 所

同

